

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
  - GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

1/7/6

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001770090

WPI Acc No: 1977-00266Y/ 197701

**Ion exchange membranes for use under severe conditions - prep'd. by  
deposition of polyvalent ions within the membrane**

Patent Assignee: GOODRICH CO B F (GOOR )

Number of Countries: 005 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2624203	A	19761222			197701	B
JP 52007390	A	19770120			197709	
ZA 7603018	A	19770523			197735	
US 4073752	A	19780214			197809	
CA 1048697	A	19790213			197909	

Priority Applications (No Type Date): US 75582707 A 19750602

Abstract (Basic): DE 2624203 A

Ion exchange material has an effective total ion concn. of at least 0.25N and is 0.01-0.2N (pref. 0.05-0.11N) with regard to ion sites attached covalently to the substance of the ion exchanger. The remaining ions are held in the pores of the exchanger and are multiply charged ions having the same sign as the covalently bonded ions.

The material is used for prepn. of ion exchange membranes.

Ion exchange materials are more effective than those previously known at ion concns. approaching saturation are provided. They can be used under conditions such as at high temps. or in conjunction with corrosive materials where previously known types are practically unusable and at higher critical concns. of electrolyte.

51

Int. Cl. 2:

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



**B 01 J 1/08**

B 01 D 13/04

C 25 B 13/08

**DT 26 24 203 A 1**

11

## **Offenlegungsschrift**

**26 24 203**

21

Aktenzeichen:

P 26 24 203,5

22

Anmeldetag:

29. 5. 76

43

Offenlegungstag:

23. 12. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

2. 6. 75 USA 582707

54

Bezeichnung:

Ionenaustauschermaterial und Verfahren zu seiner Herstellung

71

Anmelder:

The B.F. Goodrich Co., Akron, Ohio (V.St.A.)

74

Vertreter:

Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.; Eishold, K.W., Dr.-Ing.; Fues, J.F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A. von, Dipl.-Chem.; Keller, J.C., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 5000 Köln u. 6232 Bad Soden

72

Erfinder:

Ramp, Floyd Lester, Richfield, Ohio (V.St.A.)

**DT 26 24 203 A 1**

VON KREISLER SCHÖNWALD MEYER EISHOLD  
FUES VON KREISLER KELLER SELTING  
2624203

## PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler + 1973

Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln

Dr.-Ing. Th. Meyer, Köln

Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden

Dr. J. F. Fues, Köln

Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln

Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln

Dipl.-Ing. G. Seltina, Köln

AvK/Ax

5 KOIN 1 28. Mai 1976

REICHSWAHLHAUS AM HAUPTBAHNHOF

The B.F. Goodrich Company,  
500 South Main Street, Akron, Ohio 44318 (U.S.A.).

# Ionen austauschermaterial und Verfahren zu seiner Herstellung

Moderne Ionenaustauschermembranen sind ein Kompromiss zwischen Ionenaustauschvermögen und Permselektivität einerseits und physikalischer Festigkeit und einwandfreier Beschaffenheit der Membran andererseits. Der Kompromiss ist sehr kritisch und lässt dem Membranhersteller wenig Spielraum. Die "Normalität" oder Konzentration von Ionenaustauschstellen in diesen bekannten Membranen beträgt etwa 0,05 bis 0,1n. Mit anderen Worten, die brauchbaren bekannten Membranen enthalten etwa eine kovalent gebundene Ionenstelle pro etwa 1200 Molekulargewichtseinheiten. Wenn die Konzentration von kovalent gebundenen Ionenstellen um einen sehr geringen Betrag auf etwa eine Ionenstelle pro etwa 1100 Molekulargewichtseinheiten erhöht wird, wird die physikalische Festigkeit der Membran viel geringer; sie quillt in Wasser zu stark für viele Anwendungen, verliert einen Teil ihrer Beständigkeit gegen chemische Abbau und ist in anderer Hinsicht für viele Anwendungen unter strengen Bedingungen und in strengen Umgebungen ungeeignet.

609852/0909

2624203

Anionenaustauschermembranen sind im allgemeinen nicht so befriedigend wie Kationenaustauschermembranen. Es besteht ein besonders Bedürfnis für Anionenaustauschermembranen mit verbesserten Gesamteigenschaften und verbesserter Gesamtleistung.

Bei einer Normalität von nur etwa 0,1 sind die Ionenübergangsgeschwindigkeiten bei den meisten bekannten Membranen begrenzt; sie haben einen hohen spezifischen elektrischen Widerstand, der in Umgebungen mit hoher Ionenkonzentration katastrophal steigen kann, werden leicht von nichtionisierten Metallsalzen durchdrungen und/oder umhüllt und haben niedrige Permselektivitäten, die eine gegenseitige Verunreinigung der beiden durch die Membran getrennten Lösungen zulassen.

Wenn bekannte Kationenaustauschermembranen als Trennwand bei der elektrolytischen Erzeugung von Chlor verwendet werden, verursachen die erforderlichen hohen Alkalichloridkonzentrationen im Analyt Umhüllung und/oder Durchdringung der Membran mit Alkalichlorid, wodurch eine hohe Zellenspannung erforderlich ist.

Anionenaustauschermembranen, wie sie in Diaylsezellen verwendet werden, haben niedrige Geschwindigkeiten des Kationenübergangs und neigen besonders dazu, durch Abscheidungen von Metallsalzen, insbesondere Salzen von mehrwertigen Metallen, wie sie in der Lösung auch in niedrigen Konzentrationen als Spurenverunreinigungen vorhanden sein können, umhüllt oder verunreinigt zu werden. Wenn dies geschieht, wird der Betrieb der Zelle behindert, so daß Stillsetzung zur Entfernung der Abscheidungen und Ansätze von der Membran erforderlich ist.

Wasserenthärtungsverfahren auf Basis von Ionenaustauscherharzen und Verfahren der Meereswasserentsalzung haben einen ähnlich niedrigen Wirkungsgrad wegen der niedrigen Ionenübergangsgeschwindigkeiten und der Verschlechterung des

609852/0909

2624203

Austauschwirkungsgrades als Folge von Abscheidungen von mehrwertigen Metallsalzen und Durchdringung und Verstopfung der Ionenaustauschwege des Ionenaustauschermaterials durch salzartige Materialien.

Auf dem Gebiet der Ionenaustauscherharze besteht ein sehr großes Bedürfnis für Ionenaustauschermaterialien sowohl in körniger Form als auch in Membranform mit der Fähigkeit, die gewünschten Ionen in hohen Mengen und Geschwindigkeiten zu transportieren und/oder aufzunehmen, während sowohl nichtionisierte Salze als auch die unerwünschten Coionen bei höheren Ionenkonzentrationen vollständig abgewiesen werden, d.h. es besteht ein Bedürfnis für Kationenaustauschermembranen, die Anionen bei höheren Ionenkonzentrationen im wesentlichen vollständig abzuweisen vermögen, während sie die gewünschten Kationen mit wesentlich höheren Geschwindigkeiten als die bekannten Membranen transportieren, und für Anionenaustauschermembranen, die die Kationen bei höheren Ionenkonzentrationen abweisen, während sie die gewünschten Anionen mit wesentlich höheren Geschwindigkeiten als die bekannten Membranen transportieren.

Besonders erwünscht sind Ionenaustauschermembranen, die bei hohen Ionenkonzentrationen in der Nähe der Sättigung wirksam zu arbeiten und die physikalische Festigkeit und einwandfreie Beschaffenheit bei hohen Temperaturen und in stark korrodierenden Medien aufrecht zu erhalten vermögen.

Durch die Erfindung werden die vorstehend genannten und weitere Probleme dadurch gelöst, daß ganz erheblich verbesserte Ionenaustauschermaterialien insbesondere in Membranform verfügbar gemacht werden. Die Erfindung ist insbesondere auf neue vergütete oder aktivierte Membranen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung gerichtet. Sie umfaßt speziell vergütete und aktivierte Formen von be-

609852/0909

2624203

kannten oder allgemein bekannten Ionenaustauschermembranen und ihre Herstellung. Diese Membranen sind voll und wirksam für Zwecke einsetzbar, bei denen die Ionenkonzentrationen hoch sind oder im wesentlichen im Sättigungszustand vorliegen, die Arbeitstemperaturen hoch sind und korrodierende Materialien verwendet werden, und bei denen bekannte Ionenaustauscher praktisch unbrauchbar sind.

Gemäß der Erfindung wurde gefunden, daß Ionenaustauscher nach einem einfachen und billigen Verfahren dadurch verbessert oder aktiviert werden können, daß man sie zuerst in Gegenwart eines im wesentlichen elektrisch neutralen Reagens A quillt und die gequollene Membran anschließend mit einem in gleicher Weise neutralen Reagens B behandelt, wobei Reagentien A und B verwendet werden, von denen bekannt ist, daß sie miteinander in Wechselwirkung treten und hierbei *in situ* in den Ionenaustauschkanälen der Membran eine oder mehrere neue chemische Substanzen bilden, die in wässrigen Medien stark ionisieren und hierbei physikalisch sperrige, eine Vielzahl von Ladungen aufweisende Ionenstellen mit dem gleichen elektrischen Vorzeichen wie die kovalent gebundenen Ionenstellen bilden, die im Membranmaterial vorhanden sind. Es ist zu bemerken, daß gewöhnlich wenigstens zwei Reagentien erforderlich sind und/oder ein drittes und/oder vierter Reagens und/oder chemische Behandlungen erforderlich sein können. Die in dieser Weise zugefügten Ionenstellen sind mit dem Material der Membran nicht chemisch gebunden (d.h. kovalent gebunden), sondern sie sind durch Kräfte, die für elektrostatische Gleichtakt-Abstoßungskräfte (push-push electrostatic repulsion forces) gehalten werden, die zwischen den eingeschlossenen Ionen und den ursprünglich im Ionenaustauschermaterial vorhandenen kovalent gebundenen Ionenstellen ausgebildet worden sind, elektrostatisch eingeschlossen.

609852/0909

2624203

Wenn die eingeschlossenen Ionen jeweils mehrere Ladungen haben und die elektrischen Ladungen auf jedem eingeschlossenen Ion nicht nur das gleiche elektrische Vorzeichen haben, sondern auch ihre Lage zueinander nicht zu weit entfernt ist, wird das eingeschlossene Ion durch das Membranmaterial in wässrigen Medien selbst bei sehr hohen Ionenkonzentrationen, die sich der Sättigung nähern, äußerst stark festgehalten. Eine Festlegung auf eine Theorie ist nicht beabsichtigt, jedoch wird angenommen, daß das eingeschlossene Ion vorzugsweise ein Ion, das sich einer sperrigen Kugelform nähert, und nicht ein langes, dünnes, kettenförmiges Ion sein sollte.

Die Anlagerung der eingeschlossenen Ionen hat wenig oder keinen feststellbaren Einfluß auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Membran, während eine gleiche Konzentration von Ionenstellen, die kovalent an das Material der Membran gebunden sind, drastische Auswirkungen auf die Festigkeit, Quelleigenschaften und die chemische Beständigkeit des gleichen Membranmaterials hat.

Im hier gebrauchten Sinne sind als "elektrisch neutral" Reagentien, die entweder in einer nicht stark ionisierten Form vorliegen, oder Materialien zu verstehen, die nicht ionisierbar sind, und zwar wenigstens in einem solchen Maße, daß das Eindringen des Reagens durch die natürlichen elektrischen Abstoßungskräfte des Ionenaustauschermaterials als solchem weitgehend verhindert wird. Wenn gewünscht wird, daß eines der Reagentien eine metallische oder andere normalerweise ionisierte Komponente enthält, ist es gewöhnlich möglich, das Reagens in Lösung in einem oder mehreren nicht wässrigen Lösungsmitteln oder einer Trägerflüssigkeit, die die Fähigkeit haben, das Ionenaustauschermaterial zu quellen und worin das Reagens nicht oder zumindest nicht sehr stark ionisiert ist, zu verwenden. Die Verwendung von organischen, nicht polaren

609852/0909

2624203

Quellmitteln, die nicht ionisierbar, aber leicht sulfo-nierbar sind, als ein Reagens und einer nichtionisierten Form eines Sulfonierungsmittels, z.B. trockene Schwefel-trioxyddämpfe, als anderes Reagens ist ein anschauliches Beispiel für die Verwendung von elektrisch neutralen Reagentien, wodurch starke organische Sulfonsäuren in situ gebildet und in den Ionenaustauschkanälen einer Kationenaustauschermembran eingeschlossen werden können. Die Verwendung eines Amins als ein neutrales Reagens und eines mehrfach halogensubstituierten Kohlenwasserstoffs als anderes Reagens veranschaulicht die In-situ-Bildung eines quaternären Ammoniumhalogenidsalzes, das in wäss-rigen Medien stark ionisiert, in einer Anionenaustauschermembran. Die eingeschlossenen Ionen können, wie später ausgeführt werden wird, die gleichen Ionen wie die ko-valent gebundenen Ionenstellen der ursprünglichen Mem-bran oder völlig verschieden davon sein, müssen jedoch Ladungen mit dem gleichen elektrischen Vorzeichen auf-weisen.

Der hier auf die Ionenstellenpopulation angewandte Aus-druck "effektive Konzentration" oder "kritische Elektro-lytkonzentration" entweder des Ausgangsmaterials oder der Membran oder ihrer vergüteten und aktivierten Deri-vate wird auf dem Gebiet des Ionenaustausches möglicher-weise nicht völlig verstanden. Im hier gebrauchten Sinne liegt dem Ausdruck die neue Methode des Erfinders zur Charakterisierung von Ionenaustauschermembranen zu Grunde. Diese Methode wird im Vortrag des Erfinders "A New Method of Characterizing Ion Exchange Membranes" vor der International Society for Electrochemistry, Brighton, England, 22.-27.9.1974, beschrieben. Bei dieser neuen Methode wird die Membran als feste Elektrolytlösung an-gesehen, deren Konzentration gemessen und als "Normali-tät" ("n") ausgedrückt wird. Hierbei wird die Membran in einer speziellen Leitfähigkeitszelle eingespannt, die mit

609852/0909

beweglichen Elektroden versehen ist, und ein Wechselstromsignal bei 1000 Hz verwendet. Die Zelle ist mit einem Elektrolyten gefüllt, der gewöhnlich eine Lösung von reinem Alkalichlorid oder -hydroxyd, z.B. KCl, NaCl oder KOH, ist. Bei der Methode wird der Zellenwiderstand bei einer Reihe von Elektrodenabständen gemessen, und die gleichen Messungen werden jeweils bei einer Reihe von Konzentrationen des Elektrolyten wiederholt. Die Daten werden dann graphisch dargestellt, wobei der Elektrodenabstand als Abszisse und der Zellenwiderstand als Ordinate aufgetragen werden, wobei eine Schar von Kurven erhalten wird, die sich an einem gemeinsamen Punkt schneiden, der hier als spezifischer Widerstand der Membran ( $R_m$ ) bezeichnet wird, der eine naturgegebene Widerstandsfunktion der Testmembran und unabhängig von der äußeren Elektrolytkonzentration bei allen diesen Konzentrationen unterhalb der "kritischen Elektrolytkonzentration" (siehe unten), hier mit der Abkürzung "CEC" bezeichnet, ist.

Die Abbildungen zeigen eine repräsentative graphische Darstellung von Daten, die unter Verwendung einer homogenen kationischen Polyfluorkohlenstoffmembran, die mit Eisenphosphatanionen vergütet war, und KCl als Testelektrolyt ermittelt wurden.

Die Widerstandslinie, die die höchste Elektrolytkonzentration darstellt, bei der die Linie durch den gemeinsamen Schnittpunkt verläuft, stellt die "kritische Elektrolytkonzentration" der jeweiligen Membran dar, bei der der Eintritt von Ko-Ionen in die Membran erheblich zur Leitfähigkeit der Membran beizutragen beginnt. Bei allen Konzentrationen unterhalb dieser "kritischen Elektrolytkonzentration" ist die Abweisung von Ko-Ionen im wesentlichen vollständig. Bei der Routinebewertung von Membranen nach dieser Methode ist es bei der Anmelderin üblich, die Membranwiderstände bei zunehmend höheren

609852/0909

Konzentrationen des Elektrolyten zu messen, bis eine Konzentration erreicht wird, bei der die Linie auf der graphischen Darstellung nicht durch den gemeinsamen Schnittpunkt geht. Bei den hier genannten Daten ist als "kritische Elektrolytkonzentration" die Konzentration zu verstehen, die zwischen den letzten beiden so bestimmten Konzentrationen liegt, wobei die niedrigere Konzentration die letzte Konzentration ist, bei der die Linie durch den gemeinsamen Schnittpunkt geht, und die höhere Konzentration die Konzentration ist, bei der die Linie nicht mehr durch den gemeinsamen Schnittpunkt verläuft. Die hier angegebenen Daten basieren auf der Verwendung von KCl, NaCl oder NaOH als Elektrolyt.

Die Methode kann so durchgeführt werden, daß bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen begonnen wird und die Konzentrationen allmählich verringert werden. Bei jeder Arbeitsweise erfordert die Methode, daß die Membran vor Beginn der Messungen mit dem Elektrolyt vollständig ins Gleichgewicht gebracht wird. Diese Methode hat u.a. die folgenden Vorteile: 1) Die gemessenen Leitfähigkeiten der Lösung lassen sich leicht anhand veröffentlichter Werte überprüfen. 2) Jede Abweichung von genauer Geradlinigkeit der aufgetragenen Linie für eine gegebene Konzentration läßt schlechtes Arbeiten oder Funktionsstörungen der Apparatur erkennen. 3) Die Daten geben zumindest einen qualitativen Anhaltspunkt für die Eignung der Testmembran für Chlor-Elektrolyse-Verfahren bei den angegebenen Ionenkonzentrationen. Nach der Methode wird ein durchschnittlicher spezifischer Widerstand der Membran bestimmt, aus dem eine durchschnittliche Permeativität berechnet werden kann.

Es ist zu bemerken, daß nicht alle Ionenstellen in einer Membran genau wie bei einer chemischen Analyse gemessen werden. Die bei der Methode gemessene "kritische Konzentration" ist vielmehr eine "effektive Konzentration",

609852/0909

insbesondere für vergütete und aktivierte Membranen, und diese Konzentration ist gewöhnlich niedriger als die Konzentration, die eine tatsächliche chemische Analyse ergibt. Es wird angenommen, daß die Gründe für diese Abweichung mit der ungleichmäßigen Verteilung der festgelegten Ladungen in den ursprünglichen Membranmaterialien im Zusammenhang stehen.

Ionenaustauscher

Die Art des ursprünglichen Ionenaustauschers erweist sich im Rahmen der Erfindung nicht als entscheidend wichtig, da jeder Ionenaustauscher nach dem Verfahren gemäß der Erfindung vergütet und aktiviert werden kann. Sowohl Anionenaustauscher als auch Kationenaustauscher sind in gleicher Weise für die Behandlung geeignet. Ferner sind sowohl die homogenen als auch die heterogenen Typen von Kationen- und Anionenaustauschermembranen in gleichem Maße für die Behandlung empfänglich. Die tatsächliche chemische Zusammensetzung des polymeren Materials der Membran scheint wenig Einfluß zu haben, da die verschiedensten polymeren Membranmaterialien dieser Art auf die Behandlung ansprechen.

Es scheint nur ein wesentliches Kriterium für ein Ionenaustauscher-Ausgangsmaterial zu geben. Dies ist die effektive Mindestkonzentration an kovalent gebundenen Ionenstellen von nicht weniger als etwa 0,01n, gemessen nach der oben beschriebenen Methode unter Verwendung des  $K^+$ -Ions. Eine solche Konzentration ist notwendig, um die Abstoßungskräfte zu erzeugen, die die eingeschlossenen Ionen festhalten. Die im Ausgangsmaterial der Membran erforderliche maximale effektive Konzentration von kovalent gebundenen Ionenstellen ist nur durch den in der vergüteten Membran erforderlichen Grad der physikalischen Festigkeit und chemischen Beständigkeit und Integrität begrenzt, und diese maximale Konzentration unterscheidet sich wenig von der in der ursprünglichen Membran

erforderlichen Konzentration, wodurch der brauchbare Konzentrationsbereich für die kovalent gebundenen Ionen im Bereich von etwa 0,01 bis 0,20n, vorzugsweise zwischen etwa 0,05 und 0,11n liegt.

Von der Anmelderin wurde der homogene (d.h. einphasige) Kationenaustauschertyp vergütet und aktiviert, der von einer Reihe von Herstellern geliefert wird. Einer dieser Membrantypen (geliefert von E.I.DuPont de Nemours unter der älteren Bezeichnung "XR" und in neuerer Zeit unter der neueren Bezeichnung "Nafion") soll eine einphasige klare Folie aus einem Polyfluorkohlenstoff sein, der etwa eine kovalent gebundene Sulfonsäuregruppe für je etwa 1200 Molekulargewichtseinheiten enthält. Solche Membranen lassen sich durch die verschiedensten Behandlungen vergüten und aktivieren und ergeben hierbei Kationenaustauschermembranen mit hoher Normalität und einmaligen Einsatzmöglichkeiten. Eine heterogene Anionenaustauschermembran, die für die Dialyse oder Elektrodialyse geeignet und unter der Bezeichnung "IONAC MA 3475" (Ionac Corp.) im Handel ist und aus einem quaternisierten Anionenaustauscherharz bestehen soll, das in einem Chlorfluorkohlenstoffkunststoff als Matrix dispergiert ist, wurde durch Eintauchen in Tetramethyläthylenediamin und dann in 1,3-Dibrompropan vergütet, wobei sie einen spezifischen Widerstand von 20,1 Ohm/cm<sup>2</sup> und eine effektive Elektrolytkonzentration von 0,5n annahm, während die entsprechenden Werte bei der ursprünglichen Membran 47,8 Ohm/cm<sup>2</sup> und 0,025n betragen. Eine heterogene Kationenaustauschermembran, die aus einem sulfonierten Polystyrol als disperse Phase in einem Polyfluorkohlenstoff-Kunststoff als Matrix bestehen soll und mit Eisenphosphatkomplexionen vergütet worden ist, ist besonders vorteilhaft in Elektrolysezellen zur Erzeugung von elementarem Chlor. Eine homogene "Nafion"-Membran wurde mit wässrigen Lösungen von Niob-<sub>6</sub>(Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>)<sup>+2</sup> oder

Tantalchlorid  $(Ta_6Cl_{12})^{+2}$ , dann mit einem Oxydationsmittel zur Bildung der fünfwertigen Metallform, dann mit Wasserstoffperoxyd zur Bildung einer Peroxyform des Metalls und abschließend mit KOH oder NaOH behandelt, wobei Niob- bzw. Tantaloxydkomplexe gebildet wurden, die etwa acht elektronegative Ladungen pro Ion aufwiesen. Es wurde gefunden, daß der letztgenannte Membrantyp äußerst beständig gegen die hohen Konzentrationen an Ätzalkali ist, die im Kathodenraum einer Membranzelle bei der Chloralkali-Elektrolyse vorliegen.

Im Rahmen der Erfindung werden Ionenaustauschermaterialien und -membranen vom Polyfluorkohlenstofftyp bevorzugt. Als Kationenaustauschermembranen werden die homogenen und heterogenen Formen mit einer Polyfluorkohlenstoff- und Polychlorfluorkohlenstoff-Matrix bevorzugt.

Als Anionenaustauschermembranen werden die heterogenen Membranen bevorzugt, die eine Polychlorfluorkohlenstoffmatrix und ein dispergiertes Anionenaustauscherharz auf Basis von quaternärem Ammonium als disperse Phase enthalten.

#### Reagentien

Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten Reagentien sind Legion, da fast alle Chemikalien verwendet werden können, wenn sie in einem geeigneten nichtionisierenden Lösungsmittel oder einer nichtionisierenden Trägerflüssigkeit zugesetzt werden.

Polymerisierbare monomere Materialien, vorzugsweise die Vinylidenmonomeren, die wenigstens eine einzelne Gruppe der Formel  $CH_2=C\backslash$  im Molekül enthalten, bilden eine sehr vorteilhafte und besonders bevorzugte Klasse. Fast alle diese Monomeren haben in wasserfreier Form den erforderlichen neutralen Charakter und die Fähigkeit, die organischen Phasen einer Ionenaustauschermembran zu quellen. Zu den Monomeren dieses Typs, die verwendet

609852/0909

werden können, gehören polymerisierbare Säureanhydride, wenn sie in gemischten monomeren Materialien verwendet werden, z.B. Styrol, die Monomeren, die Monovinylidenharze bilden, insbesondere diejenigen, die leicht sulfonierbare aromatische Ringe in ihrer Struktur enthalten, z.B. Styrol, Vinyltoluol und Vinylnaphthalin, die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Monocarbonsäuren und ihre Anhydride, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und Acrylsäureanhydrid und andere, die von Natur aus die Ionisierungsfähigkeit sowohl in der Säureform als auch in der Salzform aufweisen, Aminoacrylate, z.B.  $\beta$ -(N,N-Dimethylamino)äthylmethacrylat, das quaternisiert und/oder in anderer Weise über die Aminogruppen umgesetzt werden kann, halogenhaltige Monomere, z.B. Vinylchlorid und Vinylbenzylchlorid und viele andere, die durch ein Amin quaternisiert oder zur Einführung ionisierbarer Gruppen hydrolysiert und umgesetzt werden können.

Weitere äußerst gut geeignete Reagentien, die verwendet werden können, sind die aromatischen Äther, z.B. Diphenyläther, dessen aromatische Ringe sehr leicht sulfonierbar sind.

Aromatische Amine, z.B. Diphenylamin, Triphenylamin, die verschiedenen Naphthylamine, die verschiedenen Phenylnaphthylamine und andere ermöglichen eine Vergütungs- und Aktivierungsmethode durch Sulfonierung der aromatischen Ringe.

Eine sehr große Klasse von sehr gut geeigneten Reagentien bilden die Salze von mehrwertigen Metallen, z.B. die Salze von Eisen einschließlich der Eisenchloride, Eisen-nitrate und anderer, die entsprechenden Salze von Vanadium, Niob, Tantal, Mangan, Technetium, Ruthenium, Kobalt, Iridium, Palladium, Platin, Aluminium, Antimon und Wismuth, die Metalle der Lanthanidenreihe und die Metalle der Aktinidenreihe. Bevorzugt werden Verbindungen von

mehrwertigen Metallen aus der aus Eisen und Aluminium bestehenden Klasse, und besonders bevorzugt werden Verbindungen derjenigen wenigen Metalle, insbesondere Tantal und Niob, die in einem Komplex, der acht negative Ladungen enthält, vorliegen können.

Sehr bevorzugte und besonders bevorzugte metallische Reagentien werden aus der aus Eisen, Aluminium, Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Tantal und Niob bestehenden Klasse ausgewählt. Die bevorzugten kationischen Membranen, die mit Verbindungen und Komplexen dieser Metalle vergütet sind, eignen sich besonders gut für die elektrolytische Erzeugung von Chlor und enthalten elektrostatisch eingeschlossene, mehrere Ladungen aufweisende Metallanionenstellen, die mit Materialien assoziiert sind, die aus der Klasse ausgewählt sind, die aus Phosphorsäure/Eisen-Reaktionsprodukten, Phosphat/Aluminium-Reaktionsprodukten, den hydratisierten Oxyden von Platin, Palladium, Ruthenium und Rhodium und den stark elektro-negativen Oxydkomplexen von Tantal und Niob mit der Formel  $\overline{M}_6^{0-19}^{-8}$ , worin M ein Tantal- oder Niobatom ist, besteht.

Noch weitere Reagentien und Gemische von zwei oder mehr Reagentien können verwendet werden, so lange sie genügend neutral sind, um in die Membran einzudringen, und unter Bildung von Komplexen oder Gemischen von chemischen Stoffen, die in wässrigen Medien zu dem mehrere Ladungen (d.h. wenigstens zwei elektrische Ladungen pro Ion) aufweisenden Zustand ionisierbar sind, bindungsfähig sind.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ermöglicht die Herstellung von Ionenaustauschermaterialien, insbesondere Ionen-austauschermembranen, mit einer effektiven Gesamtionenkonzentration von wenigstens 0,25n. Membranen mit einer Ionenkonzentration zwischen etwa 0,5 und 10n werden bevorzugt, und Membranen mit einer effektiven Gesamtionen-

konzentration zwischen etwa 0,5 und 5n werden besonders bevorzugt. Kationenaustauschermembranen vermögen eine etwas höhere Gesamt-Anionenkonzentration anzunehmen als die Kationenkonzentrationen, die in Anionenaustauschermembranen möglich sind. Die Anionenaustauschermembranen können so vergütet werden, daß sie eine effektive Gesamtkationenkonzentration zwischen etwa 0,25n und etwa 3,5n, vorzugsweise zwischen etwa 0,5n und 2,5n aufweisen.

#### V e r f a h r e n

Die beiden wesentlichen Reagentien können gewöhnlich in beliebiger Reihenfolge verwendet werden, jedoch ist bei zahlreichen Kombinationen von Reagentien gewöhnlich ein Reagens vorhanden, das durch die Materialien der Membran leichter aufgesaugt wird, die Membran stärker quillt oder besser in der Membran bleibt und wahrscheinlich zuerst angewandt werden sollte. Wenn das Reagens als solches nur eine geringe Fähigkeit hat, in die Membran einzudringen oder sie zu quellen, z.B. bei Verwendung normalerweise fester anorganischer Metallverbindungen, ist es gewöhnlich zweckmäßig, eine inerte quellende Hilfsflüssigkeit, z.B. Wasser oder ein organisches Lösungsmittel zu verwenden, um die Membran zu quellen und das Reagens wenigstens teilweise in die inneren Ionenaustauschwege der Membran zu transportieren. Äther, Alkohole, Ketone, Amine, Glykole und Kohlenwasserstoffe sind nur einige der neutralen quellenden Flüssigkeiten, die als Quellmittel oder als Lösungsmittel oder Trägerflüssigkeit für die Reagentien verwendet werden können.

Die beiden wesentlichen Stufen des Verfahrens, d.h. die Behandlung mit den beiden wesentlichen Reagentien, können bei beliebigen Temperaturen, bei denen die Membran nicht geschädigt wird und die im Bereich von etwa 10° bis 125°C liegen, durchgeführt werden. Zahlreiche Behandlungen mit den leichter aufgesaugten und reaktionsfreudigeren Rea-

gentien lassen sich leicht bei Raumtemperatur (etwa 23°C) durchführen, jedoch ist es im allgemeinen zweckmäßig, das Reagens bei Temperaturen von etwa 35° bis 150°C anzuwenden, um maximales Quellen und maximale Aufnahme des Reagens sicherzustellen.

Die Membran wird einfach in die Reagensflüssigkeit getaucht, die man einziehen läßt. In gewissen Fällen können Einweichzeiten von 1 bis 24 Stunde erforderlich sein, um die Membran zu quellen. Nachdem die Membran durch das zuerst angewandte Reagens vollständig gequollen ist, ist die Aufnahme des an zweiter Stelle angewandten Reagens häufig so stark erleichtert, daß längeres Einweichen im zweiten Reagens nicht erforderlich ist. In diesen Fällen ist bloßes Eintauchen in die zweite Reagenslösung alles, was erforderlich ist. In anderen Fällen muß die Membran im zweiten Reagens während einer gewissen Zeitdauer gehalten werden, damit die Wanderung stattfindet. Zwischen der ersten und zweiten Behandlung mit den Reagentien ist es gewöhnlich zweckmäßig, die Flüssigkeit von der Oberfläche der Membran aufzusaugen, die Oberfläche abzuwischen oder abzuquetschen, um den Überschuss des ersten Reagens, das an der Membran haftet, zu entfernen und eine gegenseitige Verunreinigung der Lösungen zu vermeiden. Wenn das zweite Reagens bei der Behandlung in Form von Dämpfen vorliegt, z.B. bei einer Sulfonierung unter Verwendung von Schwefeltrioxyddämpfen, kann mehr Zeit erforderlich sein, bis die Dämpfe sich in der in der gequollenen Membran enthaltenen Flüssigkeit gelöst und die gewünschten Reaktionsstellen in den Ionenaustauschwegen erreicht haben. Größere Membranen für den großtechnischen Einsatz können in Apparaturen vergütet werden, die mit einer endlosen Bahn arbeiten und mit Rollen versehen sind, die endlose Bänder oder Schleifen des Ionenaustauschermaterials in die Lösungen und aus den Lösungen und/oder durch die Dämpfebehandlungsofen führen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

Eine homogene Kationenaustauschermembran "Nafion" (Hersteller DuPont) von  $76 \mu$  Dicke wird als Ausgangsmembran verwendet. Diese Membran gehört zum homogenen Typ und soll aus einem Polyfluorkohlenstoff-Kunststoff bestehen, der etwa eine kovalent gebundene Sulfonsäuregruppe für je etwa 1200 Molekulargewichtseinheiten enthält. Die Membran in der angelieferten Form wird durch die oben beschriebene Methode charakterisiert, wobei festgestellt wird, daß sie einen spezifischen Widerstand ( $R_m$ ) von  $7,12 \text{ Ohm/cm}^2$  und eine kritische Elektrolytkonzentration (als "CEC" bezeichnet) von  $0,075\text{N} > \text{CEC} > 0,05\text{N}$  hat.

Eine Probe des Membranmaterials im angelieferten Zustand wird einige Stunden in eine heiße (etwa  $85^\circ\text{C}$ ) wässrige Lösung getaucht, die etwa 2 Gew.-% Eisen(III)-nitrat enthält. Obwohl ein großer Teil des ursprünglichen Eisengehalts der Lösung hydrolysiert und ausgefällt zu sein schien, wird die nunmehr farbige Membran herausgenommen, durch Abwaschen von überschüssiger Lösung befreit und dann in eine heiße wässrige Lösung (etwa  $100^\circ\text{C}$ ) getaucht, die etwa 85 Gew.-% Phosphorsäure enthält, bis die Membran wieder farblos ist. Die Membran wird dann gründlich mit destilliertem Wasser gespült und in der gleichen Weise bewertet. Der bereits niedrige Widerstand der Membran hat sich nicht viel geändert, jedoch lag ihre kritische Elektrolytkonzentration etwas über 1,5n.

Beispiel 2

Dieser Versuch ist das umgekehrte Verfahren von Beispiel 1. Eine zweite Probe der gleichen Membran "Nafion" wird 24 Stunden in eine heiße Lösung getaucht, die 85 Gew.-% Phosphorsäure enthält und eine Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  hat.

609852/0909

Die Membran wird dann aus der Lösung genommen und durch Abwischen von überschüssiger Säure befreit, bevor sie in eine wässrige Lösung getaucht wird, die 1 Gew.-% Aluminiumnitrat enthält und sich bei Raumtemperatur befindet. Die Tauchzeit beträgt nur einige Minuten, worauf die Membran aus der Lösung genommen und mit destilliertem Wasser gespült wird. Der spezifische Widerstand  $R_m$  der Membran beträgt  $10,1 \text{ Ohm/cm}^2$  und die nach der oben beschriebenen Methode ermittelte Anionenkonzentration  $1,0 \text{ N} > \text{CEC} > 0,5 \text{ N}$  (d.h. sie liegt zwischen 0,5 und 1,0 N, und ist damit mehr als fünfmal höher als die der ursprünglichen Membran). Eine solche Membran eignet sich für das Elektrolyseverfahren, das in der DT-PS ..... (Patentanmeldung P entsprechend der US-Patentanmeldung 582 706) der Anmelderin beschrieben wird, wobei eine im wesentlichen gesättigte KCl-Lösung als Anolytlösung und eine Lösung, die 10 bis 70 Gew.-% Phosphorsäure enthält, als Katholyt verwendet und Chlor und Kaliumphosphate, die als Düngemittelzusätze wertvoll sind, hergestellt werden.

### Beispiel 3

Eine homogene Kationenaustauschermembran ähnlich den Membranen, die bei den in Beispiel 1 und 2 beschriebenen Versuchen verwendet wurden, wurde in eine Lösung getaucht, die 10 g Triphenylamin in 60 g Diphenyläther enthielt. Die Lösung hatte eine Temperatur von  $100^\circ\text{C}$ , und die Membran wurde 6 Stunden bei dieser Temperatur in der Lösung gehalten. Sie wurde dann herausgenommen und trockengewischt, bevor sie in einen Überschuss von 10% rauchender Schwefelsäure gegeben und 16 Stunden auf  $85^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Die endgültige vergütete Membran hatte einen  $R_m$ -Wert von  $12,2 \text{ Ohm/cm}^2$  und eine effektive Anionenkonzentration von mehr als 1,0 N. Es wird angenommen, daß bei diesem Versuch die Benzolringe sowohl des Triphenylamins als auch des Diphenyläthers sulfoniert werden,

wobei in den Ionenaustauschwegen der Membran starke Sulfonsäuren gebildet werden, die nicht in einem wesentlichen Maße entfernt werden, wenn die Membran mit Wasser gewaschen wird.

Beispiel 4

Eine verbesserte Anionenaustauschmembran wird wie folgt hergestellt: Als Ausgangsmaterial wird eine im Handel erhältliche, 0,46 mm dicke Membran der Handelsbezeichnung "Ionac MA3475" (Ionac Div.of Permutit Corp.) verwendet. Dies ist eine heterogene Membran, die aus einem Polychlorfluorkohlenstoff-Kunststoff als Matrix und einer dispersen Anionenaustauschphase aus einer quaternären Ammoniumverbindung (Benzyltrimethylammonium) bestehen soll. Die Membran wird zuerst einige Stunden bei Raumtemperatur in Tetramethyläthylendiamin eingeweicht. Sie wird dann herausgenommen, trockengewischt und in eine ebenfalls bei Raumtemperatur befindliche Lösung gelegt, die 23 g 1,3-Dibrompropan in 60 g Hexan als elektrisch neutrales organisches Lösungsmittel für die Bromverbindung, jedoch mit schlechter Löslichkeit für das Amin, gelegt. Die Membran wird dann herausgenommen, mit destilliertem Wasser gespült und dann in der Leitfähigkeitszelle bewertet. Der  $R_m$ -Wert der Membran beträgt  $20,1 \text{ Ohm/cm}^2$  und die Kationenkonzentration  $0,5N > \text{CEC} > 0,10$ . Diese Membran würde bei der Elektrodialyse sehr wirksam sein. Im Gegensatz hierzu hat die ursprüngliche unbehandelte Ausgangsmembran einen  $R_m$ -Wert von  $47,8 \text{ Ohm/cm}^2$  und eine Anionenkonzentration von  $0,030N > \text{CEC} > 0,025$ . Durch die Behandlung wurde somit die Konzentration an Kationenstellen schätzungsweise um das 5-fache bis 10-fache erhöht.

Beispiel 5

Eine Anzahl von homogenen Kationenaustauschermembranen "Nafion" wird mit Eisenphosphationen in einem Versuch vergütet, die aufgenommenen Eisenmengen durch Änderung der Konzentration des als Reagens B verwendeten Eisen(III)-chlorids zu verändern. In jedem Fall wird die Membran zuerst 16 Stunden in 85%ige wässrige Phosphorsäure bei 80°C und dann in die nachstehend genannten wässrigen Lösungen während der ebenfalls angegebenen Zeit getaucht:

	Spezifischer Widerstand, Ohm/cm <sup>2</sup>	CEC
a) 2 Gew.-% FeCl <sub>3</sub> /30 Sek.	8,58	>1,0N
b) 2 Gew.-% FeCl <sub>3</sub> /2 Min.	6,6	>1,0N
c) 2 Gew.-% FeCl <sub>3</sub> /10 Min.	8,7	1,0N>CEC>0,5N
d) 10 Gew.-% FeCl <sub>3</sub> /30 Sek.	7,7	1,0N>CEC>0,5N

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verwendung einer 10%igen Lösung für 30 Sekunden ungefähr ebenso gut ist wie 2 bis 10 Minuten in der 2%igen Lösung.

Beispiel 6

Eine heterogene Kationenaustauschermembran "Ionac MC3470" die aus einem Polychlorfluorkohlenstoff als Matrix und einem sulfonierten vernetzten Polystyrol als disperse Phase bestehen soll und im angelieferten Zustand einen spezifischen Widerstand von 16,5 Ohm/cm<sup>2</sup> und eine Anionenkonzentration von 0,1N > CEC > 0,05 hat, wird durch eine in situ durchgeführte Polymerisation behandelt. Die Membran wird einige Stunden in monomeres Styrol getaucht, das eine geringe Menge Benzophenon als Polymerisationsinitiator, der unter UV-Bestrahlung aktiv ist, enthält. Die Membran wird dann etwa 16 Stunden mit UV-Licht aus einer RS-UV-Lampe (150 W) aus einem Abstand von etwa

20,3 cm bestrahlt, um wenigstens einen Teil des aufgesaugten Styrols zu polymerisieren. Die Membran wird abschließend 16 Stunden in 10%iger rauchender Schwefelsäure bei Raumtemperatur gehalten. Sie wird durch Waschen mit Wasser von überschüssiger Säure befreit und dann in der beschriebenen Weise charakterisiert. Die vergütete Membran hat einen spezifischen Widerstand von  $5,07 \text{ Ohm/cm}^2$  und eine Anionenkonzentration von  $0,5 \text{ N} > \text{CEC} > 0,10$ . Eine solche Membran eignet sich gut für die elektrolytische Erzeugung von Chlor aus KCl und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen nach dem Verfahren, das Gegenstand der DT-PS .....(Patentanmeldung P ent-sprechend der US-Patentanmeldung 582 706) der Anmelderin ist.

Beispiel 7

Eine homogene Kationenaustauschermembran "Nafion" ähnlich den in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Membranen wird 48 Stunden bei Raumtemperatur in einer wässrigen Lösung gehalten, die Niobpentachlorid in 36%iger Fluorwasserstoffsäure enthält. Nach der Entnahme und der Entfernung der überschüssigen Säure wird die Membran 30 Minuten in konzentriertes KOH getaucht. Die erhaltene Membran hat einen spezifischen Widerstand von  $7,12 \text{ Ohm/cm}^2$  und eine Anionenkonzentration von  $0,25 > \text{CEC} > 0,10$ .

Beispiel 8

Eine gleiche "Nafion"-Kationenaustauschermembran wird 16 Stunden bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus gleichen Teilen monomerer Acrylsäure und Äthanol gehalten. Sie wird dann trockengewischt und 16 Stunden bei Raumtemperatur in Chlorform getaucht, das 2 g Isopropylperoxypercarbonat als Polymerisationskatalysator enthält. Das Chloroform ist bei diesem Verfahren ein Lösungsmittel für den Katalysator und hat ein geringeres Lösungsvermögen für die aufgesaugte Acrylsäure.

Die Membran wird herausgenommen, trockengewischt und dann einige Stunden in wässriger 1n-KOH-Lösung gehalten, um die Carboxylgruppen der in der Membran polymerisierten Acrylsäure zu neutralisieren. Die Membran hat einen spezifischen Widerstand von  $10,1 \text{ Ohm/cm}^2$  und eine Anionenkonzentration von  $1,0 \text{ N} > \text{CEC} > 0,5 \text{ N}$ .

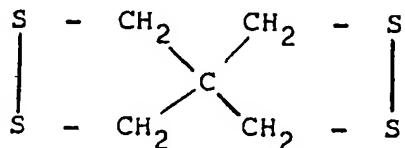
Beispiel 9

Die gemäß Beispiel 8 mit Polyacrylsäure vergütete Membran wird 14 Stunden bei Raumtemperatur in 30%iger rauchender Schwefelsäure gehalten. Sie wird dann herausgenommen, in destilliertem Wasser gut gewaschen und dann nach der oben beschriebenen Methode unter Verwendung von NaOH als Elektrolyt charakterisiert. Der spezifische Widerstand der Membran ist sehr niedrig und beträgt nur  $3,34 \text{ Ohm/cm}^2$ , und die gesamte effektive Anionenkonzentration liegt über 3n. Die erhaltene homogene Kationenaustauschermembran eignet sich gut für die elektrolytische Erzeugung von Chlor aus KCl und Phosphorsäurelösungen.

Beispiel 10

Eine homogene "Nafion"-Kationenaustauschermembran ähnlich den Membranen, die bei den in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Versuchen verwendet wurden, wird einige Stunden bei Raumtemperatur in einer gesättigten Lösung der Verbindung I der folgenden Formel in Äthanol getaucht:

(I)



Die Membran wird herausgenommen, trockengewischt und in eine wässrige Lösung gelegt, die gleiche Raumteile von 50%iger Essigsäure und 30%igem wässrigem Wasserstoffperoxyd enthält. Unter diesen Bedingungen wird bekanntlich

die Verbindung (I) in Tetramethylmethantetrasulfonsäure, eine sehr starke Sulfonsäure, umgewandelt. Die Membran wird gut mit Wasser gewaschen und dann in der Leitfähigkeitszelle nach der oben beschriebenen neuen Methode getestet. Der spezifische Widerstand der Membran ist sehr niedrig und beträgt nur  $3,04 \text{ Ohm/cm}^2$ . Die Anionenkonzentration beträgt  $1,0\text{N} > \text{CEC} > 0,5\text{N}$ . Diese Membran würde sich ebenfalls gut für das  $\text{KCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Chlorerzeugungsverfahren der oben genannten Patentanmeldung der Anmelderin eignen.

Beispiel 11

Eine homogene "Nafion"-Kationenaustauschermembran ähnlich den Membranen, die in den vorstehenden Beispielen beschrieben wurden, wird einige Stunden bei Raumtemperatur in einer wässrigen Lösung gehalten, die  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{+2}$  im Überschuss enthält. Die Membran wird auf einen Farbwechsel nach grün beobachtet. Sie wird herausgenommen und 72 Stunden in Wasser von Raumtemperatur gehalten, das mit Chlor gesättigt und mit Salzsäure angesäuert ist. Es wird festgestellt, daß die Membran sich während dieser Behandlung rotbraun färbt. Die Lösung und die Membran werden weitere 20 Stunden bei  $60^\circ\text{C}$  gehalten. Während dieser Zeit wird festgestellt, daß die Membran farblos wird. Die Membran wird dann insgesamt 30 Minuten in eine eiskalte wässrige Lösung getaucht, die 30 Gew.-% Wasserstoffperoxyd enthält. Sie wird erneut trockengewischt und etwa 20 Minuten in eine eiskalte konzentrierte KOH-Lösung getaucht. Diese Lösung und die Membran werden kurzzeitig zum Sieden erhitzt, um vollständige Umwandlung des Tantals in der Membran in  $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{-8}$  sicherzustellen. Sie wird dann gut in Wasser gewaschen und nach der neuen Methode charakterisiert. Die erhaltene vergütete Membran hat einen sehr niedrigen spezifischen Widerstand von nur  $3,4 \text{ Ohm/cm}^2$  und eine kritische Elektrolytkonzentration von mehr als 4,0n. Sie ist sehr

wirksam bei einem Chloralkali-Elektrolyse-Verfahren, das mit Ätzalkalikonzentrationen bis 20 Gew.-% an der Kathode durchgeführt wird.

Beispiel 12

Eine homogene "Nafion"-Kationenaustauschermembran ähnlich den in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Membranen wird viele Stunden bei Raumtemperatur in einer Lösung von Rutheniumtrichloridtrihydrat in Wasser gehalten, um maximale Aufnahme von Rutheniumatomen durch die kovalent gebundenen Sulfonsäuregruppen der Membran zu bewirken. Die Membran wird dann trockengewischt und in eine gesättigte wässrige Kaliumhydroxydlösung getaucht, die feste Stücke von überschüssigem KOH enthält, um die Chloratome an den Rutheniumatomen in der Membran zu einer hydratisierten Form von Rutheniumoxyden zu hydrolysieren. Die erhaltene Membran wird in Wasser gewaschen und nach der neuen Methode charakterisiert. Der spezifische Widerstand der behandelten Membran ist sehr niedrig und beträgt nur  $2,5 \text{ Ohm/cm}^2$ . Die Konzentration an Anionenstellen beträgt  $1,0 \text{N} > \text{CEC} > 0,5 \text{N}$ . Diese Membran würde sich für ein Chloralkali-Elektrolyse-Verfahren zur Chlorerzeugung eignen.

Beispiel 13

7 ähnlich einer Diaphragmazelle

Eine mit Eisenphosphationen vergütete homogene "Nafion"-Kationenaustauschermembran ( $R_m = 9,5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ , CEC über 1,0N) wird bei dem Elektrolyse-Verfahren verwendet, das Gegenstand der DT-PS .....(Patentanmeldung P

entsprechend der US-Patentanmeldung 582 708) der Anmelderin ist. Die Membran wird in eine vertikale Chlorzelle eingesetzt, in der eine mit Ruthenium umhüllte, mit Öl imprägnierte Graphitkathode und eine anodisierte Graphitanode verwendet werden. Die Zelle enthält eine aktive Membran von  $35 \text{ cm}^2$ . Ein Strom von 4 A wird verwendet. Die Zelle wird unter den folgenden verschiedenen

Bedingungen betrieben:

I. Anolyt: Kaliumchloridlösung, bei 95°C gesättigt.

Katholyt: Kaliumphosphat (pH 5), Stromausbeute über 99%, bezogen auf Chlor.

II. Anolyt: Kaliumchloridlösung, bei 95°C gesättigt.

Katholyt: Kaliumphosphat (pH 9), Stromausbeute über 99%, bezogen auf Chlor.

III. Anolyt: Kaliumchloridlösung, 30 g/100 ml.

Katholyt: Kaliumphosphat (pH 7).

<u>Stromdichte</u>	<u>Temperatur, °C</u>	<u>Zellenspannung, V</u>
1076 A/m <sup>2</sup> (100 A/Quadratfuß)	90	2,4
3230 A/m <sup>2</sup> (300 A/Quadratfuß)	90	3,1

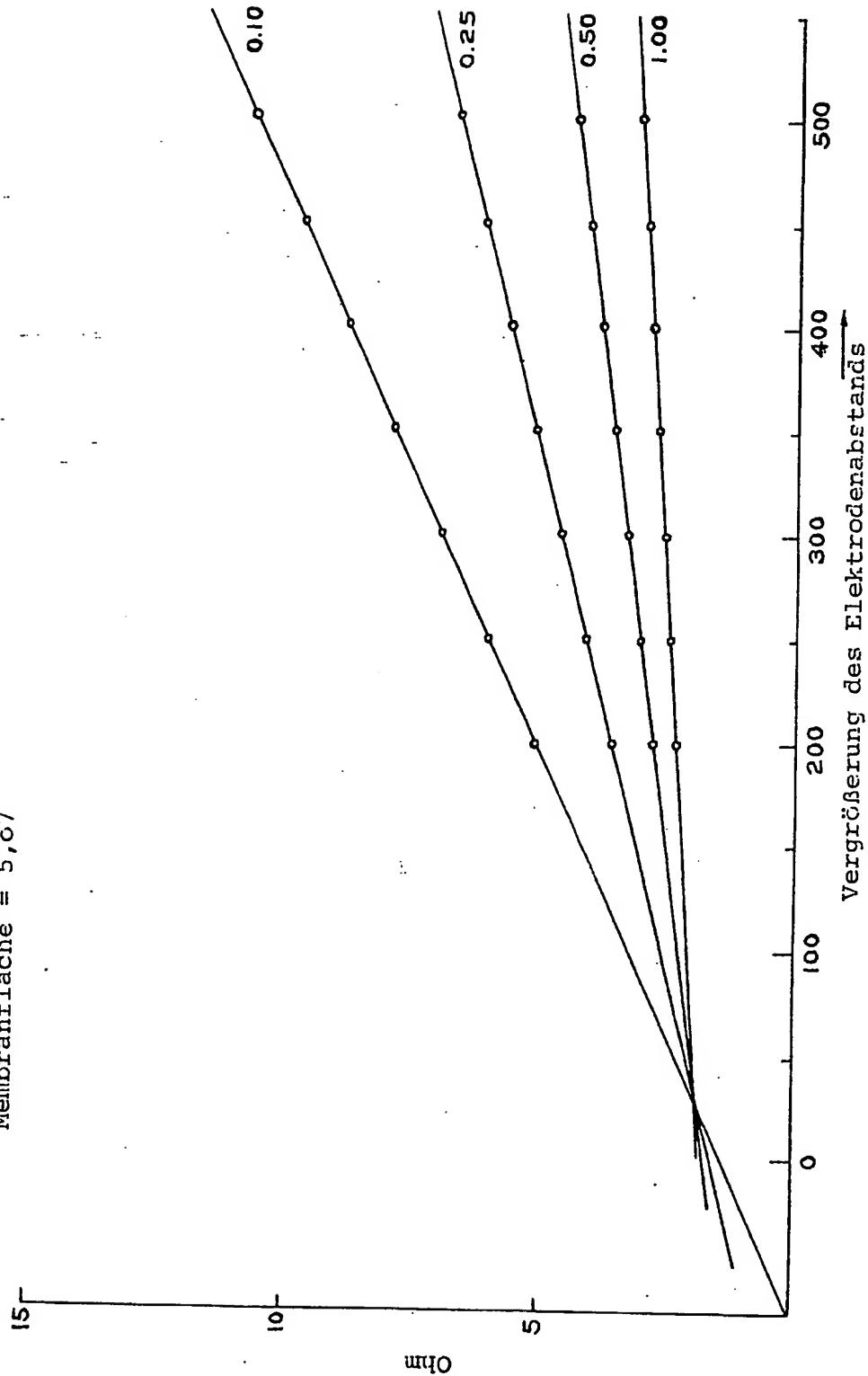
Beim Gleichgewichtszustand transportierte das Phosphation 0,19% des Stroms, bezogen auf Phosphat im Katholyt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- (1) Ionenaustauschermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es eine effektive Gesamtionenkonzentration von wenigstens 0,25n enthält und etwa 0,01- bis 0,2-normal an Ionenstellen ist, die kovalent an das Material des Ionenaustauschers gebunden sind, während die übrigen Ionenstellen mehrere Ladungen aufweisende Ionen sind, die das gleiche elektrische Vorzeichen wie die kovalent gebundenen Ionenstellen haben und in den Ionenaustauschwegen des Ionenaustauschers eingeschlossen sind.
- 2) Ionenaustauscher nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er in Membranform vorliegt, die kovalent gebundenen Ionenstellen Sulfonsäuregruppen und die eingeschlossenen Ionenstellen elektronegative Metallanionenstellen sind, die mit Materialien assoziiert sind, die aus der Klasse ausgewählt sind, die aus Phosphorsäure/Eisen-Reaktionsprodukten, Phosphorsäure/Aluminium-Reaktionsprodukten, hydratisierten Oxyden von Platin, Palladium, Ruthenium und Rhodium und den stark elektronegativen Oxydkomplexen von Tantal und Niob der Formel  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{7-8}$ , worin M ein Tantal- oder Niobatom ist, besteht.
- 3) Ionenaustauscher nach Anspruch 1 in Form einer Membran, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran aus einem Polyfluorkohlenstoff-Kunststoff besteht, die kovalent gebundenen Ionenstellen Sulfonsäuregruppen sind, die in einer Konzentration zwischen etwa 0,05 und 0,11n vorhanden sind, die eingeschlossenen Ionenstellen Anionenstellen sind, die durch Wechselwirkung mit den Sulfonsäuregruppen elektrostatisch festgehalten werden und aus Eisenphosphat-anionen bestehen, und die effektive Ionenkonzentration etwa 0,5 bis 5n beträgt.

- 4) Ionenaustauscher nach Anspruch 1 in Form einer Membran, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran aus einem Polychlorfluorkohlenstoff-Kunststoff als Matrix und einem polymeren quaternären Ammoniumsalz als disperse Phase besteht, die in einer Konzentration zwischen etwa 0,01 und 0,2n vorhanden ist, die eingeschlossenen Ionen quaternäre Ammoniumhalogenidsälvprodukte sind, die in den Ionenaustauschwegen der Membran elektrostatisch eingeschlossen sind, und die effektive Gesamtionenkonzentration zwischen etwa 0,5 und 3,5n liegt.
- 5) Ionenaustauscher nach Anspruch 1 in Form einer Membran, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran aus einem Polychlorfluorkohlenstoff-Kunststoff als Matrix und einem sulfonierten vernetzten Polystyrol als disperse Phase besteht, die in einer Konzentration zwischen etwa 0,05 und 0,11n an kovalent gebundenen Sulfonsäuregruppen vorhanden ist, die eingeschlossenen Ionen Eisenphosphat-anionen sind, die in den Ionenaustauschwegen elektrostatisch eingeschlossen sind, und die effektive Gesamtionenkonzentration aus Anionen besteht, die in einer Konzentration zwischen etwa 0,5 und 5n vorhanden sind.
- 6) Verfahren zur Erhöhung der effektiven Gesamtionenkonzentration von Ionenaustauschern, die etwa 0,01- bis 0,2-normal an kovalent gebundenen Ionenstellen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man den Ionenaustauscher in Gegenwart eines im wesentlichen elektrisch neutralen Reagens A quillt und das erhaltene gequollene Material mit einem im wesentlichen elektrisch neutralen Reagens B behandelt, von dem bekannt ist, daß es mit dem Reagens A unter Bildung von Reaktionsprodukten reaktionsfähig ist, die in Wasser unter Bildung von physikalisch sperrigen, mehrere Ladungen aufweisenden Ionen mit dem gleichen elektrischen Vorzeichen wie die kovalent gebundenen Ionen ionisierbar sind.

vergütete oder aktivierte ( $Fe^{+3}-H_3PO_4$ )  
 homogene kationische Polyfluorkohlenstoff-Membran  
 "Nafion", bewertet bei 26°C in wässrigem  
 Kaliumchlorid  
 Membranfläche = 5,67



609852/0909

B01J

1-08

AT:29.05.1976 OT:23.12.1976